

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226774

(43) 公開日 平成10年(1998)8月25日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 129/04

C 0 9 J 129/04

S

131/04

131/04

B

S

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-29974

(22) 出願日 平成9年(1997)2月14日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 仲前 昌人

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 佐藤 寿昭

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョン型接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐水接着力が顕著に優れ、かつ保存安定性も良好な水性エマルジョン型接着剤を得ること。

【解決手段】 分散剤がエチレン単位を1～15モル%含有し、けん化度が99.5モル%を越える変性ポリビニルアルコールであり、分散質がエチレン性不飽和単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる

(共) 重合体である水性エマルジョンからなる水性エマルジョン型接着剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤がエチレン単位を1～15モル%含有し、けん化度が99.5モル%を越える変性ポリビニルアルコールであり、分散質がエチレン性不飽和単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる(共)重合体である水性エマルジョンからなる水性エマルジョン型接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性エマルジョン型接着剤に関する。さらには、特定のエチレン変性量、けん化度を有する変性ポリビニルアルコールを分散剤として用いて得られる水性エマルジョンからなり、特に耐水接着性に優れる木材用、合板用および紙工用接着剤として好適な水性エマルジョン型接着剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリビニルアルコール(以下、PVAと略記することがある)はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイドとして広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られるビニルエステル系水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。このような水性エマルジョンは、分散剤(保護コロイド)として使用するPVA系重合体のけん化度を高くすることにより、比較的耐水性の良好なものが得られ、耐水性が要求される各種用途において賞用されている。しかし、水性エマルジョンを用いて接着された木工製品や紙工製品においては、近年、さらなる耐水接着性向上の要求が強くなる。

【0003】 このような要求を満足させるために、自己架橋性基を導入したPVA系重合体の使用や、架橋性基導入PVA系重合体を使用した水性エマルジョンと架橋剤との組み合わせ等による架橋による耐水化手法が多く提案され、一部実用化されている。しかしながら、このような架橋による耐水化は、確かに耐水性の向上には効果があるが、一方で、保存安定性低下、架橋剤添加時のポットライフ短縮という問題があり、作業性の点で好ましくない。

## 【0004】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、保存安定性(ポットライフ)に問題がなく、耐水接着性に優れ、紙用、木工用、合板用をはじめとする各種の接着剤として好適に用いられる水性エマルジョン型接着剤を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、分散剤がエ

チレン単位を1～15モル%含有し、けん化度が99.5モル%を越える変性PVAであり、分散質がエチレン性不飽和単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる(共)重合体である水性エマルジョンからなる水性エマルジョン型接着剤を提供することによって達成される。

## 【0006】

【発明の実施の態様】 本発明の水性エマルジョン型接着剤を構成する水性エマルジョンの分散剤として用いられるエチレン単位を1～15モル%含有する変性PVA系重合体は、ビニルエステルとエチレンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。エチレン単位の含有量としては、1～15モル%であることが必要である。エチレンの含有量が1モル%未満の場合には、顕著な耐水性向上効果が発現せず、15モル%を越える場合には、PVA系重合体の水溶性が低下し、安定な水性エマルジョンが得られない。より好適なエチレン単位の含有量は2～15モル%である。

【0007】 また、上記PVA系重合体は本発明の効果を損なわない範囲で他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、エチレンと共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0008】 本発明の水性エマルジョン型接着剤を構成する水性エマルジョンの分散剤として用いるエチレン単位を1～15モル%含有する変性PVA系重合体のけん化度は、99.5モル%を越えることが極めて重要である。けん化度が99.5モル%以下の場合には、後述する比較例からも明らかなように、本発明の目的とする顕著に耐水接着性に優れた水性エマルジョン型接着剤を得ることができない。より好適なけん化度は99.6以上である。変性PVA系重合体の重合度は、100～8000の範囲が好ましく、300～3000がより好まし

い。重合度がこの範囲にあるものは、PVA保護コロイドとしての特徴を十分発揮し、また該PVA系重合体の工業的な製造も容易である。

【0009】本発明の水性エマルジョン型接着剤を構成する水性エマルジョンの分散質であるエチレン性不飽和単量体の重合体は、各種のものがあるが、この重合体の原料であるエチレン性不飽和単量体の好ましい例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。これらのエチレン性不飽和単量体の重合体エマルジョンのうち、とくに好適な水性エマルジョンとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョンで代表されるビニルエステル系

(共)重合体エマルジョン、(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体エマルジョン、スチレン-ブタジエン系共重合体エマルジョンが挙げられる。これらのエマルジョンは単独であるいは複数種混合して用いられる。

【0010】本発明の水性エマルジョン型接着剤は、前述したエチレン単位を有する特定けん化度の変性PVA系重合体の水溶液を分散剤に用いて、従来公知の重合開始剤の存在下に、上記エチレン性不飽和単量体を一時又は連続的に添加して、該エチレン性不飽和単量体を乳化重合することにより得られる水性エマルジョンからなる。また、エチレン性不飽和単量体を、予めエチレン単位を有する変性PVA水溶液を用いて乳化したものを、連続的に重合反応系に添加する乳化重合法により得られる水性エマルジョンを構成成分とするものでも良い。該エチレン変性PVA系重合体の使用量については特に制限はないが、エチレン性不飽和単量体の重合体100重

量部に対して好ましくは1~30重量部、より好ましくは2~20重量部の範囲である。該使用量が1重量部未満および30重量部を越える場合には、水性エマルジョンを得るための乳化重合時に重合安定性が低下したり、耐水性が低下することがある。

【0011】なお、本発明の水性エマルジョン型接着剤を構成する水性エマルジョンの分散剤としては、前述のエチレン変性PVA系重合体が用いられるが、必要に応じて、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤や、PVA系重合体、ヒドロキシエチルセルロースなどを併用することもできる。

【0012】本発明の水性エマルジョン型接着剤は、上記の方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いることができるが、必要があれば、従来公知の各種エマルジョンを本発明の効果を損なわない範囲で添加して用いることができる。また、該水性エマルジョン型接着剤は、上記の方法で得られる水性エマルジョンに、さらに必要に応じて、でんぶん、変性でんぶん、酸化でんぶん、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、無水マレイン酸-イソブテン共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体などの水溶性高分子化合物や尿素-ホルマリン系縮合樹脂、メラミン-ホルマリン系縮合樹脂、尿素-メラミン-ホルマリン系縮合樹脂、フェノール-ホルマリン系縮合樹脂、レゾルシン-ホルマリン系縮合樹脂などの熱硬化性樹脂もそれぞれ併用することができる。

【0013】さらに、本発明の水性エマルジョン型接着剤には、クレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、木粉などの充填剤、小麦粉などの増量剤、ホウ酸、硫酸アルミニウムなどの反応促進剤、酸化チタンなどの顔料、あるいはその他、防腐剤、防錆剤などの各種添加剤も適宜添加することができる。

【0014】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、得られた水性エマルジョン接着剤の耐水接着力、保存安定性を、下記の要領で評価した。

【0015】(1) ツガ材耐水性接着力

米ツガ材に、水性エマルジョン接着剤を200g/m<sup>2</sup>塗布し、ただちに同種の米ツガ材を貼り合わせ、7kg/cm<sup>2</sup>の圧力で24時間圧縮した。その後、解圧し、20℃65%RH下で7日間養生し、それを60℃の温水に3時間浸漬した後のせん断接着力を測定した。

【0016】(2) 合板耐水接着力

一等合板(厚み4mm)に水性エマルジョン接着剤を200g/m<sup>2</sup>塗布し、ただちに同種の合板を貼り合わせ、7kg/cm<sup>2</sup>の圧力で20分間圧縮した。その

後、解圧し、20℃65%RH下で4日間養生し、それを60℃の温水に3時間浸漬した後の、引っ張りせん断接着力を測定した。

#### 【0017】(3) 保存安定性試験

水性エマルジョン型接着剤を100mlのガラス製サンプル管に入れ、5℃で10日間放置した場合、40℃で30日間放置した場合の状態を観察した。

#### 【0018】実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入口を備えた5リットルガラス製重合容器に、イオン交換水1400g、エチレン変性PVA（重合度1000、けん化度99.7モル%、エチレン7.5モル%変性）225gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却後pHを4に調整、塩化第一鉄0.05gを添加し、窒素置換後、140rpmで攪拌しながら酢酸ビニル350gを仕込み、60℃に昇温した後、0.7%過酸化水素水を15mL/hで、6%ロンガリット水溶液を10mL/hで連続添加しながら70～80℃で重合を行った。重合開始30分後から酢酸ビニル1400gを3時間にわたって連続的に添加した。添加終了後、内温を80℃に1時間保持し熟成を行って重合を完結させた。固形分濃度50.4%、粘度12000mpa・s（ミリパスカル秒）の安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンが得られた。この水性エマルジョンの固形分100重量部に対してジブチルフタレート10部を添加混合し水性エマルジョン接着剤を調製した。この水性エマルジョン接着剤について、上記の耐水接着力及び保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

#### 【0019】実施例2～6および比較例1～5

表1に示したPVAをそれぞれ分散剤として用い、実施

例1と同様に操作して酢酸ビニルの乳化重合を行い、得られた水性エマルジョン接着剤を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0020】実施例7

実施例1のエチレン変性PVA28.8gをイオン交換水290gに加熱溶解し、それを窒素吹込口および温度計を備えた耐圧オートクレーブ中に仕込んだ。希硫酸でpH4.0に調整後、酢酸ビニル300gを仕込み、次いで、エチレンを45kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧した（エチレンの仕込量は60gに相当する）。温度を60℃まで昇温後、過酸化水素-ロンガリット系レドックス開始剤で重合を開始した。2時間後、残存酢酸ビニル濃度が0.8%となったところで重合を終了した。固形分濃度52.0%、粘度2800mPa・sの安定なエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンが得られた。このエマルジョンを接着剤として、実施例1と同様（ただし、可塑剤であるジブチルフタレートは添加せず）に耐水接着力及び保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

#### 【0021】比較例6

比較例1のエチレン変性PVAを用いる以外は実施例7と同様にして、固形分濃度52.0%、粘度3200mPa・sの安定なエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンを接着剤として、実施例1と同様（ただし、可塑剤であるジブチルフタレートは添加せず）に耐水接着力及び保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

#### 【0022】

#### 【表1】

	水性エマルジョン製造用を構成する水性エマルジョン				
	成分 (PVA)			エマルジョン特性	
	重合率	けん化率 (モル%)	エチレン官能基 (モル%)	固形分濃度 (%)	粘度 (mPa・s)
実施例 1	1000	99.7	7.5	50.4	12000
2	600	99.5	11.0	50.2	6500
3	1600	99.9	4.5	50.1	67000
4	1000	99.5	5.0	50.7	10500
5	300	99.6	14.5	49.9	1300
6	1800	99.7	2.5	50.2	91000
7	1000	99.7	7.5	52.0	2800
比較例 1	1000	99.3	7.5	50.2	11000
2	1600	98.5	4.5	50.0	68000
3	1750	99.7	0	50.0	70000
4	300	99.7	18.0	重合中ゲル化	
5	1750	98.5	0	50.4	72000
6	1000	99.3	7.5	52.0	3200

※ 実施例 1～8、比較例 1～5 はポリ酢酸ビニルエマルジョン  
 実施例 7、比較例 6 はエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン

	耐水接着力値 (kg/cm <sup>2</sup> )		保存安定性	
	ツグ材	合板	5℃10日経過	40℃30日経過
実施例1	41.5	18.5	若干増粘	変化なし
2	37.0	15.5	若干増粘	変化なし
3	39.5	16.0	若干増粘	変化なし
4	40.0	18.0	若干増粘	変化なし
5	37.5	15.0	若干増粘	変化なし
6	38.0	16.0	若干増粘	変化なし
7	42.0	18.0	若干増粘	変化なし
比較例1	23.0	8.5	若干増粘	変化なし
2	20.0	8.0	若干増粘	変化なし
3	18.5	8.5	ゲル化	変化なし
4	—	—	—	—
5	13.0	2.0	ゲル化	変化なし
6	25.0	7.0	若干増粘	変化なし

【0024】表1～2より明らかなように、エチレンを含有しない未変性PVAおよびエチレン量が1～15モル%から外れるか、もしくはけん化度が99.5モル%以下のエチレン変性PVAを分散剤とする水性エマルジョンからなる水性エマルジョン型接着剤は、耐水接着性が比較的低く、本発明のエチレン変性PVAから製造した水性エマルジョンからなる水性エマルジョン型接着剤

は、耐水接着性が顕著に向上する優れたものであることがわかる。

【0025】

30 【発明の効果】本発明の水性エマルジョン型接着剤は、耐水接着力が顕著に優れており、保存安定性も良好である。よって、紙用、木工用、および合板用をはじめとする各種接着剤として好適に用いられる。